



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-122598

出 願 人

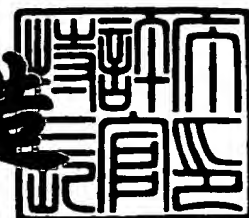
Applicant(s):

横浜ゴム株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3049350

【書類名】 特許願

【整理番号】 YG2000385

【提出日】 平成13年 4月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/26
C08K 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

【氏名】 知野 圭介

【特許出願人】

【識別番号】 000006714

【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 1 - 1 2 2 5 9 8

【包括委任状番号】 9710081

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

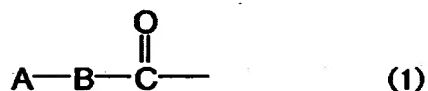
側鎖にカルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基 ($n \geq 3$) とを有し、前記含窒素 n 員環含有基がその 3 位～ n 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合する熱可塑性エラストマーと、

周期律表の第 2 A 族、第 3 A 族、第 4 A 族、第 5 A 族、第 6 A 族、第 7 A 族、第 8 A 族、第 1 B 族、第 2 B 族、第 3 B 族、第 4 B 族および第 5 B 族からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属の化合物とを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

前記エラストマーは、下記式 (1) で表される構造を側鎖に有する請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化 1】

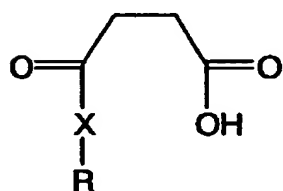


式中、A はその 3 位～ n 位で有機基を介して主鎖と結合する含窒素 n 員環含有基 ($n \geq 3$) であり、B は O、N、S を含んでもよい有機基である。

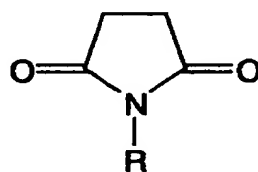
【請求項 3】

前記側鎖は、下記式 (2) または (3) で表される請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化 2】



(2)



(3)

式中、R は、その 3 位～ n 位で有機基を介して主鎖と結合する含窒素 n 員環含有

基 ($n \geq 3$) であり、X は O、S または NR' のいずれかであり、 R' は H または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。

【請求項 4】

前記金属の化合物は、 ZnX_2 、 CoX_2 、 FeX_2 、 FeX_3 、 MnX_2 、 NiX_2 、 CuX_2 および PbX_2 (X は F、Cl、Br、I、O または OCOR [R は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基] のいずれか 1 つ) からなる群から選択される少なくとも 1 つである請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。加硫ゴムは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のために再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分 (ソフトセグメント) の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

【0003】

かかる課題に対し、本発明者らは先に、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、このエラストマーの反応部位と水素結合を形成しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができることを開示した（特開平 1 1 - 2 0 9 5 2 4 号）。また、本発明者による特開 2 0 0 0 - 1 6 9 5 2 7 号には、同様な効果が期待される側鎖にカルボニル基含有基と、複素環アミン含有基とを含むエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーが開示されている。また、特開平 8 - 2 3 9 5 8 3 号には、側鎖にカルボニル基含有基と、含窒素複素環含有基とを含み、含窒素複素環含有基が窒素に対して 2 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している有機重合体が開示されている。これらのエラストマー組成物または有機重合体は、変性を受けていないオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂の成形温度で十分に溶融流動性を示すことができ、低温では架橋形成により優れた破断強度などの機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離（軟化）を繰り返し再現できる。

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は極めて高く、さらに高い架橋強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

ただし、これらの熱可塑性エラストマーは、物質特性において、荷重を付加した際の形状保持率が十分ではなかった。また、特開平 8 - 2 3 9 5 8 3 号に開示の有機重合体は、主鎖に熱可塑性のエラストマーを用いた場合、硬度が非常に低く、ゴム材としての使用等、弾性部材として使用するにはその特性に不十分な点があった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、優れたリサイクル性を損なうことなく、弾性部材として使用するのに十分な硬度を有し、形状保持率（圧縮永久歪）が改善された、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現しうる熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、側鎖にカルボニル基含有基と、含窒素複素環含有基とを有する熱可塑性エラストマーとして、含窒素複素環含有基が特定の部位で主鎖と結合している熱可塑性エラストマーを選択し、これに $ZnCl_2$ 、 $Zn(OCOC_{18}H_{37})_2$ 等の金属塩を添加することで上記課題が達成されることを確認した。

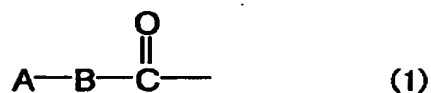
すなわち、本発明は、側鎖にカルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基 ($n \geq 3$) とを有し、含窒素 n 員環含有基がその 3 位～ n 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している熱可塑性エラストマーと、周期律表の第 2 A 族、第 3 A 族、第 4 A 族、第 5 A 族、第 6 A 族、第 7 A 族、第 8 A 族、第 1 B 族、第 2 B 族、第 3 B 族、第 4 B 族および第 5 B 族からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属の化合物とを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

ここで、 n 員環とは、複素環を環を構成する原子数 n で表したものであり、含窒素複素環と、含窒素 n 員環とは同じものを表す。

【0006】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、熱可塑性エラストマーは好ましくは、側鎖に下記式 (1) で表される構造を有する。

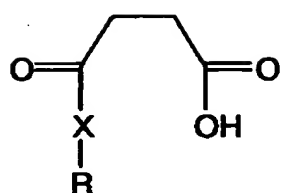
【化 3】



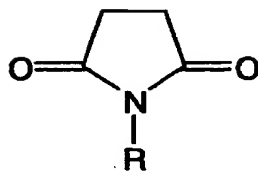
式中、A はその 3 位～ n 位で有機基を介して主鎖と結合する含窒素 n 員環含有基 ($n \geq 3$) であり、B は O、N、S を含んでもよい有機基である。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、好ましい熱可塑性エラストマーの側鎖は下記式 (2) または (3) で表される。

【化 4】



(2)



(3)

式中、Rは、その3位～n位で有機基を介して主鎖と結合する含窒素n員環含有基（ $n \geq 3$ ）であり、XはO、SまたはNR'のいずれかであり、R'はHまたは炭素数1～10のアルキル基である。

【0007】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、添加する金属の化合物は、好ましくは ZnX_2 、 CoX_2 、 FeX_2 、 FeX_3 、 MnX_2 、 NiX_2 、 CuX_2 および PbX_2 （XはF、Cl、Br、I、O、またはOCOR〔Rは炭素数1～20のアルキル基〕のいずれか1つ）からなる群から選択される少なくとも1つである。

【0008】

上記のような熱可塑性エラストマーは、たとえば環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させることにより製造することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物について、具体的に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、熱可塑性エラストマーは、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素n員環含有基とを有し、含窒素n員環含有基がその3位～n位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している。ここで側鎖にカルボニル基含有基および含窒素n員環含有基を有するとは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常炭素）に、カルボニル基含有基および含窒素n員環含有基が化学

的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味する。また、含窒素 n 員環含有基の n は、以下本明細書において、3以上の整数である。

【0010】

主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫（架橋、硬化）用ゴム弾性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的には、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）などのジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができる。

また樹脂成分を含むエラストマー性ポリマーであってもよく、例えば、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（SBS、SIS、SEBS）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマーなどであってもよい。

上記のようなエラストマー性ポリマーは、液状、固体状いずれであってもよい。またその分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性エラストマー加熱（脱架橋）時の流動性を重視する場合は液状ゴムであることが好ましく、たとえばイソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1000～10万であることが好ましく、1000～5万程度が特に好ましい。一方、強度を重視する場合は固体ゴムであることが好ましく、たとえばイソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは、重量平均分子量が10万～200万であることが好ましく、50万～150万が特に好ましい。

【0011】

本発明の熱可塑性エラストマーは、上記のようなエラストマー性ポリマーの側

鎖にカルボニル含有基が導入されている。

カルボニル含有基としては、たとえばアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては特に限定されず、たとえばカルボン酸化合物およびその誘導体などが挙げられる。

カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*p*-フェニレンジ酢酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、

無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、

マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-*m*-アミノベンゾエート、メチル-*p*-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、

キノン、アントラキノン、ナフトキノンなどのケトン、

グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、*N*-(*p*-アミノベンゾイル)- β -アラニンなどのアミノ酸、

マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレルアミド、*N*-アセチルエタノールアミン、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、*p*-アセトアミド安息香酸などのアミド類、

マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。

これらのうちでも、本発明のカルボニル含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物から導かれることが好ましく、特に無水マレイン酸から導かれることがより好ましい。

【0013】

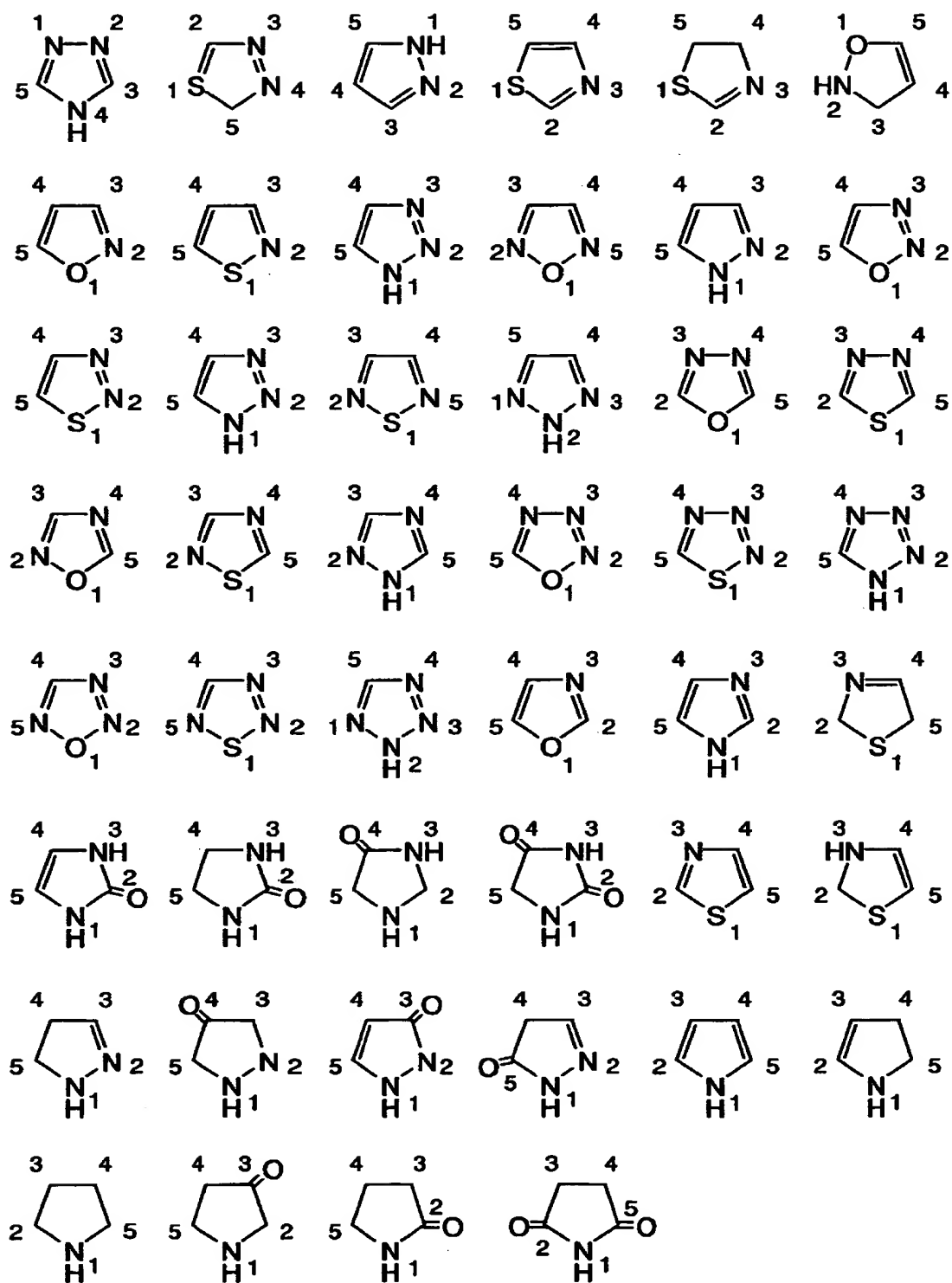
本発明の熱可塑性エラストマーは、エラストマー性ポリマーの側鎖に上記カルボニル基含有基に加えて含窒素 n 員環含有基を有し、含窒素 n 員環はその 3 位～ n 位で、直接に、または有機基を介して主鎖と結合する。

含窒素 n 員環は、環員内に水素結合性のアミノ基を含むか、または水素結合性のアミノ基が発生する構造であればよい。このような含窒素 n 員環としては、たとえばピロロリン、ピロリドン、オキシインドール（2-オキシインドール）、インドキシル（3-オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、 β -イソインジゴ、モノボルフィリン、ジボルフィリン、トリボルフィリン、アザボルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロボルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール類、チアゾール類、イソオキサゾール類、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシン等が挙げられる。含窒素 n 員環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。このような含窒素 n 員環のうち、特に含窒素 5 員環については、下記の化合物が

好ましく例示される。これらは種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

【 0 0 1 4 】

【化 5】

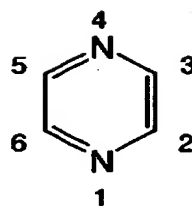
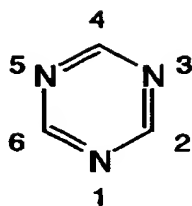
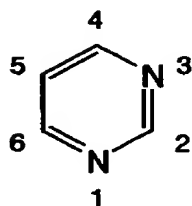
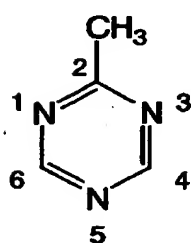
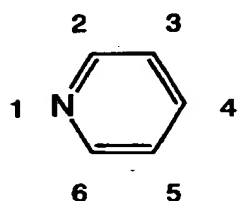


【0015】

また、含窒素6員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これら

についても種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

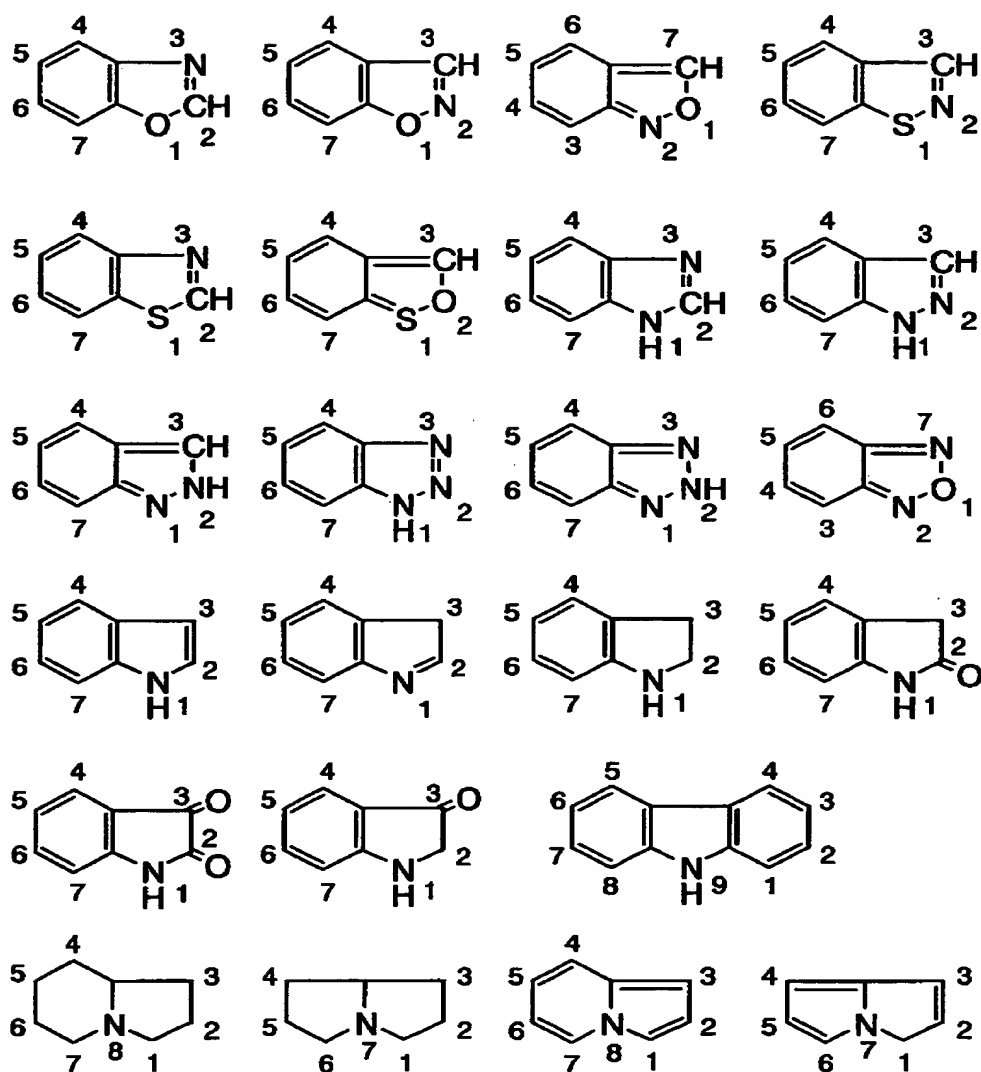
【化 6】



【 0 0 1 6 】

また、上記単環 n 員環同士が縮合したものも用いることができ、例えば下記の縮合環が挙げられる。

【化 7】

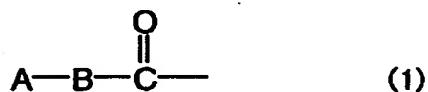


【0017】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、カルボニル基含有基および含窒素n員環含有基は、互いに独立の側鎖としてポリマー主鎖に結合していてもよく、また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、カルボニル基含有基と含窒素n員環含有基とで側鎖を形成してもよい。このようにカルボニル基含有基と含窒素n員環含有基とで1つの側鎖が形成される場合には、主鎖との結合のみならず、カルボニル基含有基と含窒素n員環含有基とも化学的に結合している。このカルボニル基含有基と含窒素n員環含有基とは何らかの結合を介して結合していてもよい。

好ましくは、カルボニル基含有基と、含窒素 n 員環含有基とが何らかの結合を介して結合して、1つの側鎖を形成しており、より好ましくは、側鎖は下記式(1)に示す構造を有する。

【化 8】



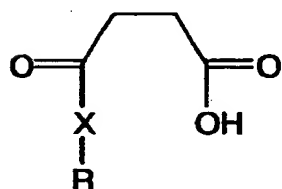
式中、Aはその3位～ n 位で有機基を介して主鎖と結合する含窒素 n 員環であり、BはO、N、Sまたはこれらを含んでもよい有機基である。Aについて、具体的には上記例示したものを好ましく使用することができる。また、Bについて、具体的には、酸素原子、硫黄原子、アミノ基、またはO、NまたはSを含んでもよい炭素数1～20のアルキル基若しくはアルキレン基。なお、酸素原子、硫黄原子およびアミノ基は、隣接するカルボニル基との組み合わせで各々エステル基、チオエステル基、アミド基となっている。

Bは好ましくは、隣接するカルボニル基との組み合わせによるアミド基またはNを含む炭素数1～10のアルキル基若しくはアルキレン基である。

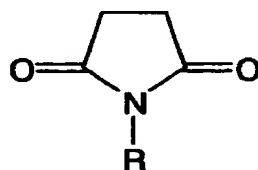
【0 0 1 8】

上記式(1)に示す構造を有する側鎖は、下記式(2)または(3)で表される構造であることが特に好ましい。

【化 9】



(2)



(3)

式中、Rは、3位～ n 位で有機基を介して主鎖と結合する含窒素 n 員環であり、XはO、SまたはNR'のいずれかであり、R'はHまたは炭素数1～10のアルキル基である。

ここで、式(2)において、XとRは直接結合して示されているが、両者の間に炭素数1～10のアルキル基が存在していてもよい。

【0019】

これらの基で構成される側鎖部分は、主鎖部分 100 mol % に対して、0.1 ~ 50 mol % の割合で有していることが好ましく、1 ~ 15 mol % の割合で有していることがより好ましい。この割合は、たとえば主鎖部分がイソプレンゴムである場合には、イソプレンモノマー単位モル当り、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1 ~ 35 mol % 程度である。

この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖の相互作用のバランスがよく、上記熱可塑性エラストマーは、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有したものとなる。この熱可塑性エラストマーは、120℃以上に加熱することにより三次元の架橋構造が解離し、流動性が付与される。側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。主鎖部分 100 mol % に対する側鎖部分の割合は、0.1 mol % 未満では架橋時の強度が充分でなく、50 mol % を超えるとゴム弾性が失われるため好ましくない。

カルボニル含有基と、含窒素 n 員環含有基との割合は特に限定されないが、1 : 1 であると相補的な相互作用を形成しやすくなるため好ましい。

また、本発明の第一の態様にかかる熱可塑性エラストマーは、常温で所望のゴム弾性を得たい場合は、そのガラス転移点が 25℃ 以下であるのが好ましい。

【0020】

本発明の第一の態様にかかる熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法により合成することができる。

本発明の熱可塑性エラストマーのうちでも、カルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばエラストマー性ポリマーのカルボニル含有基変成物を、含窒素 n 員環含有基を導入しうる化合物と反応させて、該カルボニル含有基と、該含窒素 n 員環含有基とを共有結合させることにより得られる。また、予めカルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基とを導入しうる化合物同士を結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。

【0021】

また、カルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に

有する熱可塑性エラストマーを合成する場合には、エラストマー性ポリマーの製造時に、該エラストマー性ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共重合モノマーとを共重合させて、上記熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、予め重合などにより主鎖（エラストマー性ポリマー）を形成し、次いで、上記基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

上記の各製造方法においては、熱可塑性エラストマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトルなどの通常用いられる分析手段により確認することができる。

【0022】

本発明の熱可塑性エラストマーは、上記のうちでも予め形成されたエラストマー性ポリマーの同一側鎖にカルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、含窒素 n 員環化合物とを、含窒素 n 員環化合物が環状酸無水物基と化学結合（たとえば共有結合、イオン結合）しうる温度にて反応させることにより結合させることが好ましい。本発明の熱可塑性エラストマーの製造に関して、具体的な点については、特開2000-169527号に記載されている。

【0023】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、含窒素 n 員環含有化合物が、その3位～ n 位で直接または有機基を介して主鎖と結合している。すなわち、上記式（1）で表される構造を有する側鎖において、含窒素 n 員環含有基Aはその3位～ n 位で有機基Bと結合している。また、上記式（2）で表される側鎖において、含窒素 n 員環含有基Rはその3位～ n 位でXと結合している。上記式（3）において、含窒素 n 員環含有基Rは、その3位～ n 位でNと結合している。

含窒素 n 員環含有基が、他の部位、例えば、特開平8-239583号の有機重合体のように2位で有機基を介して主鎖と結合していると、分子内で含窒素 n 員環含有基の窒素原子と同一側鎖のカルボニル基との間で分子内キレートができやすく水素結合が形成され、分子間、すなわち互いに異なる熱可塑性エラストマーの側鎖に存在する含窒素 n 員環含有基の窒素原子と、カルボニル基との間での水素結合に使用される窒素原子およびカルボニル基が減少すると考えられる。こ

の結果、有効な分子間水素結合が減少し、熱可塑性エラストマーの硬度が低下すると考えられる。含窒素 n 員環含有基とカルボニル基が互いに独立の側鎖として熱可塑性エラストマーの主鎖に結合している場合であっても、含窒素 n 員環含有基が 2 位で主鎖と結合している場合、含窒素 n 員環の窒素原子が主鎖により近い側に存在しており、他の熱可塑性エラストマーの側鎖に存在するカルボニル基と水素結合を形成しにくいと考えられる。これに対して、本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、含窒素 n 員環含有基がその 3 位～ n 位で主鎖と結合しているため、同一側鎖に含窒素 n 員環とカルボニル基が存在している場合であっても、複素環の窒素原子とカルボニル基とが 2 位で結合する場合よりも離れているため、分子内での水素結合が形成されにくい。また、含窒素 n 員環含有基とカルボニル基とが互いに独立して側鎖を形成している場合であっても、複素環の窒素原子が主鎖に対して離れて存在しており、他の熱可塑性エラストマーのカルボニル基との間で水素結合を形成しやすい構造になっている。これにより本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、互いに異なる熱可塑性エラストマーの側鎖に存在する複素環の窒素原子とカルボニル基との間で水素結合が形成されやすく、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり、弾性材等の用途に好適であると考えられる。

【 0 0 2 4 】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、熱可塑性エラストマーに対して、1970年IUPAC命名法に基づく、周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属の化合物のうちの少なくとも1種の金属化合物を添加する。これらの属の金属としては、Zn(II)、Co(II)、Fe(II)、Fe(III)、Mn(II)、Ni(II)、Cu(II)およびPb(II)から選ばれる、複素環の孤立電子対を有する窒素原子などと配位結合を形成し得る金属であるのが好ましい。また、金属化合物は、ギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸などの炭素数20以下の飽和脂肪酸塩、(メタ)アクリル酸塩などの炭素数20以下の不飽和脂肪酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、アセチルアセトナト錯体などが使用できるが、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化

物といったハロゲン化物、若しくは酸化物、または炭素数20以下の飽和脂肪酸塩が好ましい。すなわち、金属化合物は ZnX_2 、 CoX_2 、 FeX_2 、 FeX_3 、 MnX_2 、 NiX_2 、 CuX_2 、 PbX_2 （XはF、Cl、Br、I、OまたはOCOR〔Rは炭素数1～20のアルキル基〕）の少なくとも1つであることが好ましい。中でも、ステアリン酸塩が熱可塑性エラストマーに対する溶解性が高く、潮解性もないため、熱可塑性エラストマーに均一に分散しやすいため特に好ましい。

【0025】

金属化合物の含有量はいずれでもよく特に制限されず、使用する熱可塑性エラストマーおよび金属化合物の種類などに応じて、適宜選択することができる。また、異なる種類の金属化合物を併せて添加してもよい。例えば、実施例に示すように含窒素n員環が1, 2, 4-トリアゾール環である熱可塑性エラストマーに $ZnCl_2$ を含有させる場合は、熱可塑性エラストマーにおけるトリアゾール環1モルに対して $ZnCl_2$ を約0.1～2モルの割合で含有させると、その相互作用が良好になり、特に $ZnCl_2$ を1モル（等モル）の割合で含有させた場合に最大の効果が達成されて、熱可塑性エラストマーが側鎖にカルボニル基と含窒素n員環を含むことによって生じる温度変化に応じて架橋形成・架橋解離を繰り返し再現でき、リサイクル性に優れるという特性を損なうことなく、力学的特性、特に形状保持率が改善される。また、例えば、含窒素n員環がトリアゾール環である熱可塑性エラストマーに対して、 $Mn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ および $Cu(II)$ の化合物の少なくとも1種を含有させる場合は、熱可塑性エラストマーにおけるトリアゾール環1モル当たりそれらの金属の化合物を約0.05～2モルの割合（複数の金属化合物を含有させる場合はその合計量）で含有させると、熱可塑性エラストマーと金属化合物の相互作用が良好になり、特に上記した金属化合物を1モル（等モル）の割合で含有させた場合に最大の効果が達成されて、リサイクル性が損なわれることなく、力学的特性、特に形状保持率が改善される。

【0026】

熱可塑性エラストマーへの金属化合物の配合方法は特に制限されず任意の方法

を採用することができ、例えば熱可塑性エラストマーの溶融成形時に金属化合物を添加する方法、熱可塑性エラストマーと金属化合物を直接そのまま混合して、それを溶融成形などに用いる方法、熱可塑性エラストマーと金属化合物を溶媒中で混合してから溶媒を除去して組成物を回収する方法などを挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

上記で得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、前記したように、熱可塑性エラストマーに金属化合物を配合した時点で、熱可塑性エラストマーと金属化合物との間に強い相互作用が生じて、力学的特性、特に圧縮永久歪が改善される。これは熱可塑性エラストマーの側鎖の含窒素 n 員環中の窒素原子の孤立電子対およびカルボニル基 ($-C=O-$) の酸素に存在する孤立電子対などと金属化合物における金属イオンとの間に配位結合、場合によりイオン結合、が形成されることによって熱可塑性エラストマーに微細な結晶構造化を伴う強い凝集構造が形成されることによるものと考えられる。

【 0 0 2 8 】

このような特性を有する本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、たとえばゴム弾性を活用して種々の加硫ゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤に含ませると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。特に自動車周り、たとえば、タイヤのトレッド、カーカス；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト）、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガスケット、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルターホース、タ

イヤフラム類等の燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品；ウィンドシールドシーラー、ビニルプラスチック溶シーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー等のシーラー類；等に好適に用いることができる。

またゴムの改質剤として、たとえば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。

【0029】

また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、カーボンブラックと混合して組成物として用いることもできる。

カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましく、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、10～70質量部、好ましくは20～60質量部、より好ましくは30～50質量部含んでいるのがよい。

【0030】

また本発明の目的を損わない範囲で、シリカ等の他の補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料などを添加することもできる。

他の補強剤としては、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレーなどが挙げられ、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、20～80質量部、より好ましくは30～60質量部添加するのがよい。

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、熱可塑性エラストマー100質量

部に対して、0.1～10質量部、より好ましくは1～5質量部添加するのがよい。

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられ、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～10質量部、より好ましくは1～5質量部添加するのがよい。

顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料などが挙げられ、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～10質量部、より好ましくは1～5質量部添加するのがよい。

【0031】

本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋することができるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤などを併用することもできる。

加硫剤としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどのイオウ系加硫剤や、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサーチ、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、メチリンジアニリンなどが挙げられる。

加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛などが挙げられる。

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド(DM)等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアמיד等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

【 0 0 3 2 】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、カーボンブラック等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度がさらに向上し、特にタイヤ、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材などの用途に好適に使用できる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

＜熱可塑性エラストマーの合成＞

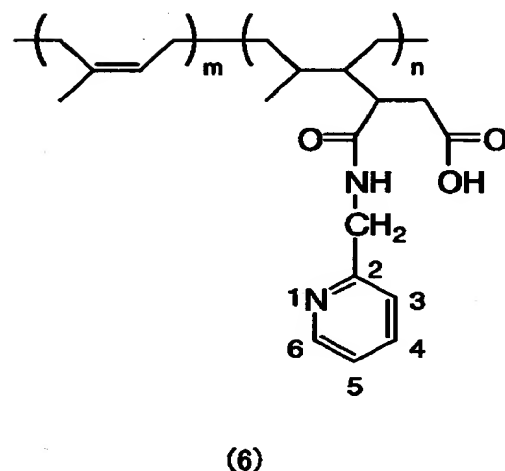
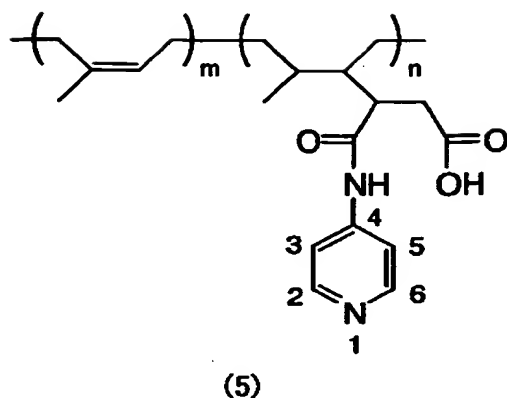
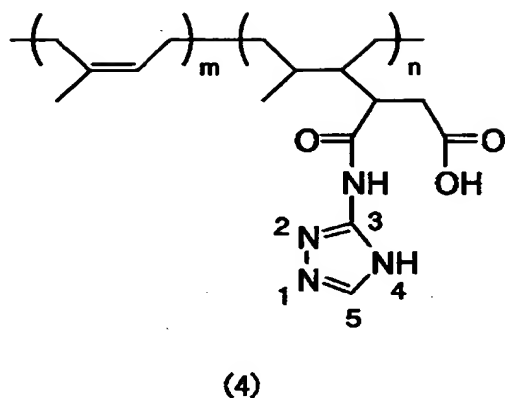
市販の無水マレイン酸変性イソプレンゴム（変性率 2.7 mol %、LIR-410A、クラレ社製）12.73 g（6.55 mmol）に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール 0.551 g（6.55 mmol）を加え、150℃で 4 時間加熱撹拌した。

均一溶液になったことを確認した後、一晚放置することによりゲル状の反応物を得た。反応物は NMR、IR により、下記構造の熱可塑性エラストマー 1（式（4））であることを確認した。

以下、同様にして、含窒素 n 員環含有化合物として 4-アミノピリジンと、同じ割合で用いて、熱可塑性エラストマー 2（式（5））を合成した。

また、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと 2-アミノメチルピリジンとを同じ割合で反応させて、熱可塑性エラストマー 3（式（6））を得た。

【化 1 0】



ここで、 $m : n \div 358 : 10$ である。

【0 0 3 4】

実施例 1 ～ 1 0

得られた熱可塑性エラストマー 1、2 を溶媒に溶かした後、金属化合物を表 1 に示す量加えてその相溶性を確認した。その後、溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属を含む熱可塑性エラストマー組成物が得られた。得られた熱可塑性エラストマー組成物について J I S A 硬度を測定した後、5 0 0 g の分銅をのせてから、4 8 時間後まで表 1 に示す時間ごとに変形量を測定し、形状保持率を求めた。結果を第 1 表に示す。

<相溶性の確認>

金属化合物の添加後、目視により確認した。下記第 1 表において、混ざり合っている場合を○とし、均一に混ざり合っている場合を◎とした。

< J I S A 硬度の測定 >

得られた熱可塑性エラストマー 1、2 を 1 5 0 ℃ で 6 0 分間プレス成形した後、厚さ 1 c m × 縦 5 c m × 横 5 c m の平板サンプルを作製した。得られた平板サンプルを 3 枚重ね、J I S K 6 2 5 3 に準拠して、J I S A 硬度を測定した。

< 形状保持率の測定 >

得られた熱可塑性エラストマー組成物 1、2 を 1 0 0 ℃ で 2 0 分間プレス成型した後、直径 2 9 m m 厚さ 1 2 . 5 m m の円筒状のサンプルを作製した。サンプル上にガラス板を置き、その上に 5 0 0 g の分銅をのせて変形量を 4 8 時間後まで測定した。得られた変形量により、形状保持率を下記式を用いて求めた。

$$\text{形状保持率 (\%)} = (\text{所定時間経過後の厚さ} / \text{測定開始時の厚さ}) \times 1 0 0$$

【 0 0 3 5 】

比較例 1

得られた熱可塑性エラストマー 1 について、金属化合物を添加せずに、実施例と同様にして J I S A 硬度および形状保持率を測定した。

比較例 2

得られた熱可塑性エラストマー 3 について、実施例と同様にして J I S A 硬度および形状保持率を測定した。

【 0 0 3 6 】

第 1 表 (その 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
エラストマー	1	1	1	1	1
金属化合物	ZnBr ₂	FeCl ₃	CoCl ₂	MnCl ₂	なし
添加量	1 当量	1 当量	1 当量	1 当量	
相溶性	○	○	○	○	◎
形状保持率 (%) , 5 0 0 g , 室温					
1 時間後	9 8	7 8	6 8	7 5	6 2
4 時間後	9 9	6 5	4 8	6 3	4 3
1 8 時間後	9 8	6 5	4 3	5 5	3 3
2 4 時間後	9 7	4 8	3 6	4 7	2 5
4 8 時間後	9 7	4 1	3 1	4 2	2 5

【 0 0 3 7 】

第 1 表 (その 2)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
エラストマー	1	1	1	1	1
金属化合物	ZnCr_2	ZnCl_2	ZnCl_2	ZnCl_2	ZnO
添加量	0.1 当量	0.25 当量	0.5 当量	1.0 当量	1.0 当量
					4 重量部
相溶性	○	○	○	○	○
形状保持率 (%) , 500 g , 室温					
1 時間後	91	92	97	99	91
4 時間後	67	79	91	99	76
18 時間後	60	63	85	99	65
24 時間後	45	52	76	99	55
48 時間後	38	45	67	99	39
JIS-A 硬度	54	56	58	68	50

【 0 0 3 8 】

第 1 表 (その 3)

	実施例 1 0	実施例 1 1	比較例 2
エラストマー	1	2	3
金属化合物	$\text{Zn}(\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37})$	ZnCl_2	ZnCl_2
添加量	0. 1 3 5 当量 4 重量部	1 当量	1 当量
相溶性	◎	○	○
形状保持率 (%) , 5 0 0 g , 室温			
1 時間後	9 8	9 9	柔らかさ ぎて測定
4 時間後	9 3	9 9	できず。
1 8 時間後	9 1	9 9	
2 4 時間後	8 9	9 9	
4 8 時間後	8 3	9 9	
JIS-A 硬度	5 5	6 5	2

【 0 0 3 9 】

表 1 からわかるように、本発明の含窒素 n 員環含有基が 3 位または 4 位で有機基を介して主鎖と結合している実施例化合物は、含窒素 n 員環含有基が 2 位で有機基を介して主鎖と結合している比較例 2 の化合物に比べて、J I S A 硬度が著しく高いことがわかる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、金属化合物が添加されていることにより、金属化合物が添加されていない比較例 1 と比べて形状保持率が高く、また、圧縮形状保持率の経時的な低下も少ない。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、含窒素 n 員環含有基が、その 3 位～ n 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合しているため、他の部位、例えば、2 位で主鎖と結合している場合に比べて硬度が高く、弾性材等の分野での使用に好適である。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、金属化合物が添加されていることにより、形状保持率が改善されている。この結果、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返し行っても、物性が低下せず優れたリサイクル性を付与することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リサイクル性を損なうことなく、形状保持率が改善された熱可逆架橋性の熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 側鎖にカルボニル含有基と含窒素 n 員環含有基 ($n \geq 3$) とを有し、前記含窒素 n 員環含有基がその 3 位～ n 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している熱可塑性エラストマーと、周期律表の第 2 A 族、第 3 A 族、第 4 A 族、第 5 A 族、第 6 A 族、第 7 A 族、第 8 A 族、第 1 B 族、第 2 B 族、第 3 B 族、第 4 B 族および第 5 B 族からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属の化合物とを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区新橋5丁目36番11号
氏 名	横浜ゴム株式会社